

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-133055

(43)Date of publication of application : 30.04.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 2002-295260

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 08.10.2002

(72)Inventor : YOKOYAMA KENICHI

MIYAJIMA FUMINAO

NAGAI TOMOKI

YONEDA EIJI

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive composition having excellent resolution and preservable stability as a chemical amplification type resist sensitive to active radiations, for example, UV rays, such as g rays and i rays, KrF excimer laser, ArF excimer laser or F2 excimer laser, far UV rays as represented by EUV (Extreme Ultraviolet) or electron beams, etc.

SOLUTION: The positive radiation sensitive resin composition contains (A) 1 place replacement imidazoles, (B) a radiation-sensitive acid generator, and (C) the following (a) or (b); (a) a resin which is an alkali-insoluble or hardly alkali-soluble resin protected by a hardly acid soluble group and is made alkali-soluble when the hardly acid soluble group is dissociated, and (b) an alkali-soluble resin and alkali solubility controlling agent. Also, the negative radiation sensitive resin composition contains (A), (B), (D) the alkali-soluble resin, and (E) a compound which can crosslink the alkali-soluble resin in the presence of the acid.

(19) 日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-133055

(P2004-133055A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl.⁷

G03F 7/004

G03F 7/039

H01L 21/027

F I

G03F 7/004 501

G03F 7/039 601

H01L 21/30 502R

テーマコード(参考)

2H025

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号

特願2002-295260 (P2002-295260)

(22) 出願日

平成14年10月8日(2002.10.8)

(71) 出願人

000004178

J S R 株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者

横山 健一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ

エイエスアル株式会社内

(72) 発明者

宮島 史尚

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ

エイエスアル株式会社内

(72) 発明者

永井 智樹

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ

エイエスアル株式会社内

(72) 発明者

米田 英司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ

エイエスアル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 活性放射線、例えば、g 線、i 線等の紫外線、K r F エキシマレーザ、A r F エキシマレーザもしくはF₂ エキシマレーザ、E U V に代表される遠紫外線、もしくは電子線などに感応する化学増幅型レジストとして、解像度および保存安定性に優れる感放射線性組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 1 位置換イミダゾール類、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに (C) 下記 (イ) または (ロ)

(イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂

(ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤

を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物、並びに

(A)、(B)、(D) アルカリ可溶性樹脂、並びに (E) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物を提供する。

【選択図】

なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式 (1) で表される化合物、

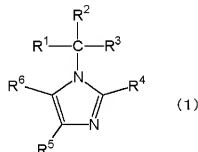
(B) 感放射線性酸発生剤、並びに

(C) 下記 (イ) または (ロ)

(イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂

(ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有することを特徴とするボジ型感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、互いに独立に、水素原子、シアノ基、炭素数 1～20 の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素数 3～20 の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素数 2～20 のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、 $R_1 \sim R_6$ から選ばれる 2 つが相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環を形成してもよく、これらを介して二量体を形成していてもよい。)

【請求項 2】

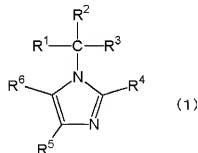
(A) 下記一般式 (1) で表される化合物、

(B) 感放射線性酸発生剤、

(D) アルカリ可溶性樹脂、並びに

(E) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

【化 2】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、互いに独立に、水素原子、シアノ基、炭素数 1～20 の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素数 3～20 の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素数 2～20 のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、 $R_1 \sim R_6$ から選ばれる 2 つが相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環を形成してもよく、これらを介して二量体を形成していてもよい。)

【請求項 3】

(B) 感放射線性酸発生剤がオニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物およびオ

10

20

30

40

50

キシムスルホネート化合物から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 あるいは 2 記載の感放射線性樹脂組成物。

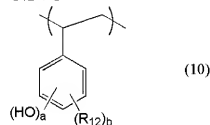
【請求項 4】

(B) 感放射線性酸発生剤が、オニウム塩化合物およびオキシムスルホネート化合物から選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 乃至 2 記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 5】

(C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂が下記一般式 (10) で表される繰り返し単位を有する請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 3】

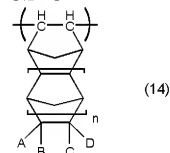


(式中、 R_{12} は水素原子又は一価の有機基を示す。また a および b は 1 から 3 の自然数を表す。)

【請求項 6】

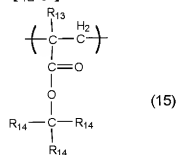
(C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂が下記一般式 (14) で表される繰り返し単位を有する請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 4】



(式中、A および B は互いに独立に水素原子または酸解離性基を示し、かつ A および B の少なくとも 1 つが酸解離性基であり、D および E は互いに独立に水素原子または炭素数 1 ～ 4 の直鎖状もしくは分岐状の 1 価のアルキル基を示し、 n は 0 ～ 2 の整数である。)

【化 5】



(式中、 R_{13} は水素原子またはメチル基を示し、各 R_{14} は互いに独立に炭素数 1 ～ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されても良い炭素数 4 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基を示すか、あるいは何れか 2 つの R_{14} が互いに結合して、それぞれが結

10

20

30

40

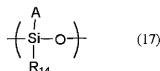
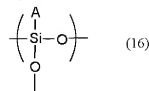
50

合している炭素原子とともに置換されても良い炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成し、残りの R_{14} が炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されても良い炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。）

【請求項 7】

(C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂が下記一般式 (16) で表される繰返し単位および下記一般式 (17) で表される繰返し単位から選ばれる少なくとも一種を有する請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 6】



10

(式中、A は互いに独立に酸解離性基を有する 1 価の有機基を示し、 R_{14} は置換しても良い炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、g 線、i 線等の紫外線、KrF エキシマレーザ、ArF エキシマレーザ、F₂ エキシマレーザ、EUV 等の(超)遠紫外線、シンクロトロン放射線等の X 線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線による微細加工に適した化学増幅型レジストとして使用される感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では 0.20 μm 以下のレベルでの微細加工が可能ナリソグラフィ技術が必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線として i 線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルでの微細加工が極めて困難であると言われている。

30

そこで、0.25 μm 以下のレベルにおける微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザに代表される遠紫外線、X 線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特に KrF エキシマレーザ(波長 248 nm)、ArF エキシマレーザ(波長 193 nm)、F₂ エキシマレーザ(波長 157 nm)、EUV(波長 13 nm 等)、電子線等が注目されている。

【0003】

前記短波長の放射線に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射(以下、「露光」という)により酸を発生する感放射線性酸発生剤との間の化学増幅効果を利用した組成物(以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という)が数多く提案されている。

40

化学増幅型感放射線性組成物としては、カルボン酸の t-ブチルエステル基またはフェノールの t-ブチルカーボナート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する t-ブチルエステル基もしくは t-ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基やフェノール性水酸基からなる酸性基を形成し、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。このような感放射線性樹脂組成物においては、露光により発生する酸が未露光部にまで拡散してしまい、

50

高解像度のレジストが得られないという問題があった。このため、酸拡散抑制剤として、アミン類等の塩基性化合物を用いることが提案されている（例えば、特許文献 1 乃至 3 参照）。

【0004】

ところで、近年の微細化するフォトリソプロセスに用いられる酸発生剤としては、従来のトリアリールスルホニウム塩にかわって、各種放射線に対する透明性がより高く、さらに活性の高いアルキルスルホニウム塩に加え、ヨードニウム塩、スルホンイミド、オキシムスルホネート等が特に注目されている。これらの酸発生剤はトリアリールスルホニウム塩に比べ解像性能等でメリットがある場合が多いが、一般に塩基に対する安定性が低い。そのため、従来酸拡散抑制剤として用いていたトリアルキルアミンや置換されていないイミダゾール等を用いると、レジスト組成物中で酸発生剤を求核的に分解するため、レジスト組成物としての保存安定性が悪くなる。しかしながら、従来の塩基性の低い酸拡散抑制剤では十分な酸拡散抑制効果が得られなかったり、環境中の塩基性物質の影響を受けやすくなり、環境耐性が悪くなったりする。

【0005】

【特許文献 1】

特開平 5-127369 号公報

【特許文献 2】

特開平 6-266111 号公報

【特許文献 3】

特開平 7-146558 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、活性放射線、例えば、g 線、i 線等の紫外線、KrF エキシマレーザー、ArF エキシマレーザーもしくは F₂ エキシマレーザー、EUV に代表される遠紫外線、もしくは電子線などに感応する化学増幅型レジストとして、解像度および保存安定性に優れる感放射線組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、種々検討した結果、後述する特定の化合物およびこれを用いた樹脂組成物が上記問題を解決することができるものであることを見だし、本発明に到達した。

本発明によると、上記課題は、第一に、

(A) 下記一般式 (1) で表される化合物（以下「化合物 (A)」ともいう）、

(B) 感放射線性酸発生剤（以下「酸発生剤 (B)」ともいう）、並びに

(C) 下記 (イ) または (ロ)

(イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂（以下、「酸解離性基含有樹脂」ともいう）

(ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性抑制剤

を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物により達成される。

【0008】

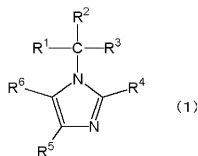
【化 7】

10

20

30

40



【 0 0 0 9 】

10

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、互いに独立に、水素原子、シアノ基、炭素数 1 ～ 20 の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素数 3 ～ 20 の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、 $R_1 \sim R_6$ から選ばれる 2 つが相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環を形成してもよく、これらを介して二量体を形成していてもよい。)

【 0 0 1 0 】

本発明によると、上記課題は、第二に、

(A) 上記式 (1) で表される化合物、

(B) 感放射線性酸発生剤、

20

(D) アルカリ可溶性樹脂、並びに

(E) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物

を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物により達成される。

【 0 0 1 1 】

以下、本発明を詳細に説明する。

<化合物 (A)>

本発明における化合物 (A) は、前記一般式 (1) で表される窒素含有化合物からなる。

化合物 (A) は、従来の酸拡散抑制剤として用いられているトリアルキルアミン類に比べ塩基性が弱いため、レジスト組成物中で酸発生剤の求核的な反応による分解を抑制出来るが、窒素原子上の水素原子をアルキル基で置換しているため無置換のものに比べ塩基性が

30

増すために、レジスト組成物中で十分な酸拡散抑制効果が得られる。

【 0 0 1 2 】

上記式における $R_1 \sim R_6$ が示す、置換しても良い炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状炭化水素基としては、

メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基、i-プロピル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、t-ドデシル基等の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基；

40

シクロペンチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基；

フェニル基、トルイル基、ベンジル基、メチルベンジル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、アントリル基等の炭素数 6 ～ 20 のアリール基；

ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アダマンチル基、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等の炭素数 6 ～ 20 の有橋脂環式炭化水素基等が挙げられる。

炭素原子数 1 ～ 20 のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

また、上記炭化水素基は置換されていてもよく、この置換基としては、

50

ヒドロキシ基；カルボキシ基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアシル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシカルボニルメトキシ基、エトキシカルボニルメトキシ基、t-ブトキシカルボニルメトキシ基等のアルコキシカルボニルアルコキシ基；フッ素、塩素などのハロゲン原子；フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等のフルオロアルキル基等が挙げられる。

【0014】

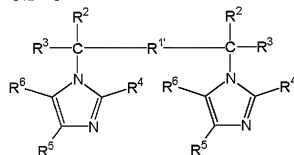
$R_1 \sim R_6$ は、選ばれた2つが結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環を形成してもよい。これは、上記 $R_1 \sim R_6$ のうち選ばれた2つにおいて、各1個の原子または基が解離して残基を形成し、該残基同士が結合するか、又は該残基が硫黄原子、酸素原子および窒素原子等のヘテロ原子あるいはメチレン基、エチレン基等の2価のアルキル基等の2価の有機基を介して結合することにより、環状構造を形成してもよいという意味である。具体的な環状構造としては、 $R_1 \sim R_6$ のうち選ばれた2つがメチレン基、エチレン基、プロピレン基、1, 2-ジメチルエチレン基、又はカルボニル基等で互いに結合した構造が挙げられる。

また、 $R_1 \sim R_6$ は、これらを介して二量体を形成していてもよい。これは、2つの化合物(A)が、それぞれの $R_1 \sim R_6$ から選ばれる少なくとも1つの基同士が結合することにより、二量体を形成していてもよいという意味である。

上記二量体としては、例えば、下記式で表される構造を有する化合物が挙げられる。

【0015】

【化8】



【0016】

(式中、 R^1 は、別々の分子に属する2個の R^1 から各1個の原子または基が解離して残基が結合して形成された形である2価の基である。)

【0017】

化合物(A)の具体例としては、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-ヘキシルイミダゾール、1-ノニルイミダゾール、1-i-ブチルイミダゾール、1-t-ブチルイミダゾール、1-シクロペンチルイミダゾール、1-シクロヘキシルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-ナフチルイミダゾール、1-アントリルイミダゾール、1-ノルボルニルイミダゾール、1-アダマンチルイミダゾール、1-ビニルイミダゾール、1-(2'-ヒドロキシエチル)イミダゾール、1-(3'-ヒドロキシ-n-ブチル)イミダゾール、1-メトキシイミダゾール、1-(2'-メチル-n-プロポキシ)イミダゾール、1-シアノイミダゾール、1-(2'-シアノメチル)イミダゾール、1-メトキシカルボニルイミダゾール、1-エトキシ

カルボニルエトキシイミダゾール、1-トリフルオロメチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 2, 4-トリメチルイミダゾール、1, 2, 4, 5-テトラメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1-ブチル-2-メチルイミダゾール、1, 2-ジヘキシルイミダゾール、1-エチル-2-シクロヘキシルイミダゾール、1, 2-ジシクロペンチルイミダゾール、1, 2, 4, 5-テトラシクロペンチルイミダゾール、1-ペンジル-2-メチルイミダゾール、1, 2-ジナフチルイミダゾール、1, 2-ジノルボルニルイミダゾール、1, 2, 4-トリアダマンチルイミダゾール、1, 2, 4, 5-テトラエトキシカルボニルイミダゾール、1-シアノ-2-メチルイミダゾール、1-エチル-2-メトキシイミダゾール、1-(t-ブトキシカルボニルメチル)イミダゾール、1-(2', 3'-ジヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1, 3-ジ(2'-メチル-1'-イミダゾイルメチル)ベンゼン等が挙げられる。中でも好ましいものとしては、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 2, 4-トリメチルイミダゾール、1, 2, 4, 5-テトラメチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1-ブチル-2-メチルイミダゾール、1-ペンジルイミダゾール、1-ペンジル-2-メチルイミダゾール、1-(tert-ブトキシカルボニルメチル)イミダゾール、1-(2', 3'-ジヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1, 3-ジ(2'-メチル-1'-イミダゾイルメチル)ベンゼン等が挙げられる。

本発明において、化合物(A)は、単体でもしくは2種類以上の組み合わせで用いることができ、後述するその他の酸拡散抑制剤と組み合わせることもできる。

【0018】

<酸発生剤(B)>

酸発生剤(B)としては、▲1▼オニウム塩化合物、▲2▼スルホン化合物、▲3▼スルホン酸エステル化合物、▲4▼スルホンイミド化合物、▲5▼ジアゾメタン化合物、▲6▼ジスルホニルメタン化合物等を挙げることができる。

以下に、これらの酸発生剤(B)の例を示す。

【0019】

▲1▼オニウム塩化合物：

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩(但し、テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。

オニウム塩化合物の具体例としては、

ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、

10

20

30

40

50

ドニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、

【0020】

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム1-ナフタレンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウムp-トルエンスルホネート

シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0021】

4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート

10

20

30

40

50

ロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-t-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

等を挙げることができる。

【0024】

▲2▼スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

【0025】

▲3▼スルホン酸エステル化合物：

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ピロガロールトリス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート)、ピロガロールトリス(メタンスルホネート)、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾイン-n-オクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイン-n-ドデカンスルホネート等を挙げることができる。

【0026】

▲4▼スルホンイミド化合物：

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(7)

【0027】

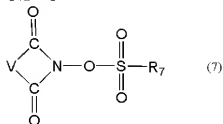
10

20

30

40

【化 9】



【0028】

(式中、Vはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R₇はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。)

で表される化合物を挙げることができる。

【0029】

スルホンイミド化合物の具体例としては、

N-(トリフルオロメタンスルホンilオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメタンスルホンilオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメタンスルホンilオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメタンスルホンilオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメタンスルホンilオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメタンスルホンilオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメタンスルホンilオキシ)ナフチルイミド、

N-(10-カンファースルホンilオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホンilオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホンilオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホンilオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホンilオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホンilオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホンilオキシ)ナフチルイミド、

【0030】

N-(p-トルエンスルホンilオキシ)スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホンilオキシ)フタルイミド、N-(p-トルエンスルホンilオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホンilオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホンilオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホンilオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホンilオキシ)ナフチルイミド、

N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンilオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンilオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンilオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンilオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンilオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンilオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンilオキシ)ナフチルイミド、

【0031】

N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンilオキシ)スクシンイミド、N-(4-

トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(ノナフルオロ-n-プタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-プタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(ノナフルオロ-n-プタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(ノナフルオロ-n-プタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-プタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-プタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-プタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0032】

N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-{(5-メチル-5-カルボキシメタン) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタ-2-イル} スルホニルオキシ) スクシンイミド

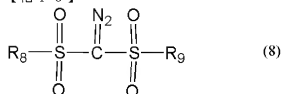
等を挙げることができる。

▲5 ▼ジアゾメタン化合物：

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式 (8)

【0033】

【化10】



(式中、R₈ および R₉ は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。)

で表される化合物を挙げるすることができる。

【0034】

10

20

30

40

50

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキサンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、メタンスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキサンスルホニル-1, 1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエタンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（3, 3-ジメチル-1, 5-ジオキサスピロ〔5. 5〕ドデカン-8-スルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 4-ジオキサスピロ〔4. 5〕デカン-7-スルホニル）ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0035】

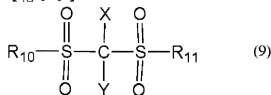
▲6▼ジスルホニルメタン化合物：

10

ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記式（9）

【0036】

【化11】



【0037】

20

（式中、 R_{10} および R_{11} は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状の1個の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1個の他の有機基を示し、XおよびYは相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の1個の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1個の他の有機基を示し、かつXおよびYの少なくとも一方がアリール基であるか、もしくはXとYが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環または多環を形成しているか、もしくはXとYが相互に連結して下記式

【0038】

【化12】



30

【0039】

（但し、 X' および Y' は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、もしくは同一のもしくは異なる炭素原子に結合した X' と Y' が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、複数存在する X' および Y' はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、nは2～10の整数である。）

40

で表される基を形成している。）

で表される化合物を挙げることができる。

【0040】

酸発生剤（B）としては、▲1▼オニウム塩化合物および▲4▼スルホンイミド化合物が好ましく、特に、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス

50

(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-ブタンズルホネート、トリフェニルスルホニウム*p*-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロメチルベンゼンスルホネート、*N*-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、*N*-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプター-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、*N*-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、*N*-(10-カンファースルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプター-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドおよび*N*-{(5-メチル-5-カルボキシメタンピシクロ[2.2.1]ヘプター-2-イル)スルホニルオキシ}スクシンイミドの群から選ばれた少なくとも1種を用いるのが好ましい。

【0041】

<酸解離性基含有樹脂>

本発明に用いられる酸解離性基含有樹脂は、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0042】

酸解離性基含有樹脂における前記酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-*n*-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-プロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、4-メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、4-プロモベンジル基、4-ニトロベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-メチルチオベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-エチルチオベンジル基、ピベロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、*i*-プロポキシカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-*n*-プロポキシカルボニルエチル基、1-*i*-プロポキシカルボニルエチル基、1-*n*-ブトキシカルボニルエチル基、1-*t*-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0043】

また、前記1-置換-*n*-プロピル基としては、例えば、1-メトキシ-*n*-プロピル基、1-エトキシ-*n*-プロピル基等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

また、前記 1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、i-プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-プロピルゲルミル基、トリ-i-プロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0044】

また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、パレリル基、ビパロイル基、イソパレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイリル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。

【0045】

これらの酸解離性基のうち、ベンジル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

酸解離性基含有樹脂中における酸解離性基の導入率（酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合）は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは 10～100%、さらに好ましくは 15～100% である。

【0046】

酸解離性基含有樹脂は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に 1 種以上の酸解離性基を導入する方法のほか、酸解離性基を有する 1 種以上の重合性不飽和単量体を、場合により 1 種以上の他の重合性不飽和単量体と共に、（共）重合する方法、酸解離性基を有する 1 種以上の重縮合成分を、場合により 1 種以上の他の重縮合成分と共に、（共）重縮合する方法等によって製造することができる。

10

20

30

40

50

酸解離性基含有樹脂を製造する際の酸解離性基を有する重合性不飽和単量体の(共)重合は、単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤もしくは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができ、また酸解離性基を有する重縮合成分の(共)縮合は、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

【0047】

酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算分子量(以下、「 M_w 」という。)は、好ましくは1,000~500,000、さらに好ましくは3,000~300,000である。

10

また、樹脂の M_w とゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算数分子量(以下、「 M_n 」という。)との比(M_w/M_n)は、通常、1~10、好ましくは1~5である。

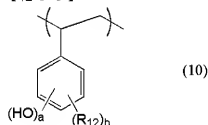
【0048】

Krfエキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適に用いられる酸解離性基含有樹脂としては、下記式(10)で表される繰り返し単位および酸解離性基を有する繰り返し単位を含むアルカリ不(難)溶性樹脂(以下、「樹脂(C1)」ともいう)が好ましい。樹脂(C1)は、F₂エキシマレーザー、電子線等を用いる感放射線性樹脂組成物にも好適に用いることができる。

20

【0049】

【化13】



【0050】

(式中、 R_{12} は水素原子又は一価の有機基を示す。またaおよびbは1から3の自然数を表す。)

30

【0051】

上記式(10)で表される繰り返し単位としては、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 α -メチルヒドロキシスチレン、3-メチル4-ヒドロキシスチレン、2-メチル4-ヒドロキシスチレン、2-メチル3-ヒドロキシスチレン、4-メチル3-ヒドロキシスチレン、5-メチル3-ヒドロキシスチレン、3,4-ジヒドロキシスチレン、2,4,6-トリヒドロキシスチレン等の非芳香族二重結合が開裂した単位が挙げられる。これらのうち、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 α -メチルヒドロキシスチレン等の非芳香族二重結合が開裂した単位が好ましい。

40

【0052】

酸解離性基を含む繰り返し単位としては、上記繰り返し単位のフェノール性水酸基もしくはカルボキシル基を、上述した酸解離性基で保護した繰り返し単位を挙げることができる。

【0053】

樹脂(C1)における他の繰り返し単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、4-t-ブトキシスチレン、4-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、4-t-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン

50

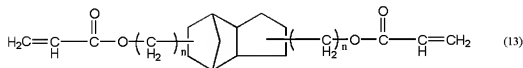
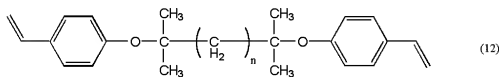
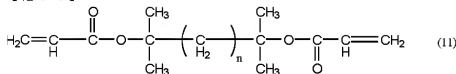
ン、4-(2'-t-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン、4-テトラヒドロフラニルオキシスチレン、4-テトラヒドロピラニルオキシスチレン等のビニル芳香族化合物；

【0054】

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフランニル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロピラニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル、下記式(11)～(13)で表される単量体等の(メタ)アクリル酸エステル類；

【0055】

【化14】



【0056】

(式中、nは1以上6以下の自然数を表す。)

【0057】

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸類；

(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル等の不飽和カルボン酸のカルボキシアルキルエステル類；

(メタ)アクリロニトリル、α-クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド等の不飽和アミド化合物；

マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド化合物；

N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール

10

20

30

40

50

等の他の含窒素ビニル化合物等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

【0058】

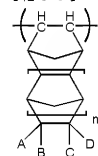
これらの他の繰返し単位のうち、スチレン、 α -メチルスチレン、4-*t*-ブトキシスチレン、4-*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン、4-*t*-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン、4-(2'-*t*-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン、(メタ)アクリル酸-*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、前記式(11)および(12)で表される単量体等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

【0059】

ArFエキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適に用いられる酸解離性基含有樹脂としては、下記一般式(14)で表される繰返し単位および下記一般式(15)で表される繰返し単位から選ばれる少なくとも一種を有するアルカリ不(難)溶性樹脂(以下、「樹脂(C2)」ともいう)が好ましい。樹脂(C2)は、F₂エキシマレーザー、電子線等を用いる感放射線性樹脂組成物にも好適に用いることができる。

【0060】

【化15】



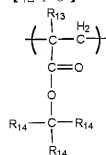
(14)

【0061】

(式中、AおよびBは互いに独立に水素原子または酸解離性基を示し、かつAおよびBの少なくとも1つが酸解離性基であり、DおよびEは互いに独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状の1価のアルキル基を示し、nは0～2の整数である。)

【0062】

【化16】



(15)

【0063】

(式中、R₁₃は水素原子またはメチル基を示し、各R₁₄は互いに独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されても良い炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基を示すか、あるいは何れか2つのR₁₄が互いに結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに置換されても良い炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りのR₁₄が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されても良い炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基である。)

【0064】

上記一般式(14)で表される繰返し単位としては、5-*t*-ブトキシカルボニルピシ

10

20

30

40

50

クロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、5-(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、5-(1-エトキシエトキシ)カルボニルビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、5-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、5-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロフランオキシカルボニルビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-(1-エトキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-テトラヒドロフランオキシカルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ [4, 4, 0, 1², 5, 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン等のノルボルネン環の二重結合が開裂した単位が挙げられる。

10

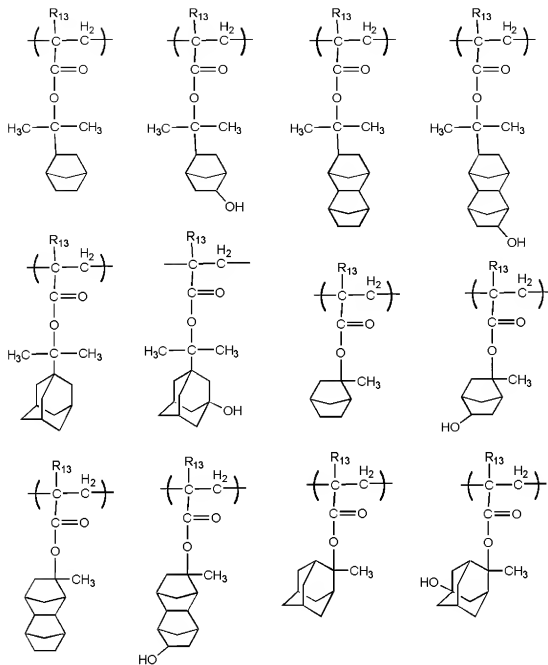
【0065】

上記一般式(15)で表される繰り返し単位としては、t-ブトキシカルボニル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位や、下記式で表される繰り返し単位が好ましいものとして挙げられる。

20

【0066】

【化17】



【 0 0 6 7 】

(式中、 R_{13} は、水素原子またはメチル基である。)

【 0 0 6 8 】

樹脂 (C 2) における他の繰返し単位としては、例えば、ノルボルネン (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン)、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンなどのノルボルネン骨格を有する単量体；

無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物；

樹脂 (C 1) における他の繰返し単位として上述した (メタ) アクリル酸エステルその他

10

20

30

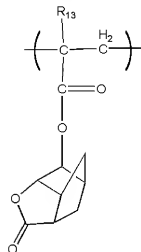
40

50

、下記式 (i) で表される (メタ) アクリル酸エステル等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

【0069】

【化18】



(i)

10

【0070】

(式中、 R_{13} は、水素原子またはメチル基である。)

20

【0071】

特に、上記一般式 (14) で表される繰り返し単位を有する樹脂 (C2) は、他の繰り返し単位として無水マレイン酸由来の繰り返し単位を有するものであることが好ましい。

【0072】

F_2 エキシマレーザを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適に用いられる酸解離性基含有樹脂としては、下記一般式 (16) で表される繰り返し単位および下記一般式 (17) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも一種を有するアルカリ不(難)溶性のポリシロキサン(以下、「樹脂 (C3)」ともいう) が好ましい。樹脂 (C3) は、ArF エキシマレーザ、電子線等を用いる感放射線性樹脂組成物にも好適に用いることができる。

30

【0073】

【化19】



(16)



(17)

【0074】

(式中、A は互いに独立に酸解離性基を有する 1 価の有機基を示し、 R_{14} は置換しても良い炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基を示す。)

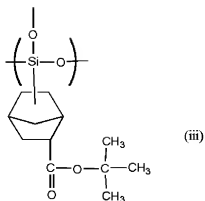
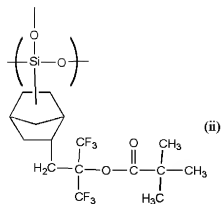
40

【0075】

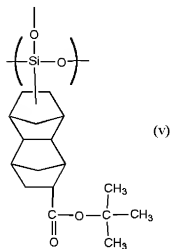
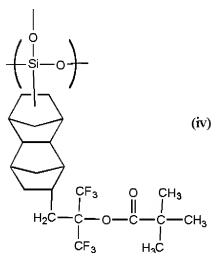
上記一般式 (16) および (17) における A としては、シクロアルキル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アダマンチル基等の脂環式炭化水素基や、当該脂環式炭化水素基のハロゲン化物、ハロゲン化芳香族炭化水素基を有する基が好ましい。特に、上記式 (16) で表される繰り返し単位が好ましく、特に好ましい具体例としては、下記式 (i) ~ (v) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0076】

【化20】



10



20

【 0 0 7 7 】

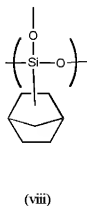
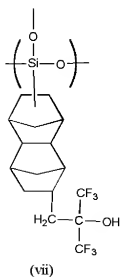
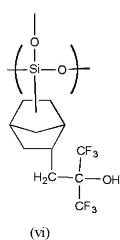
樹脂（Ｃ３）における他の繰返し単位としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシランを加水分解させた構造を有する繰返し単位；

30

下記式（ｖｉ）～（ｉｘ）で表される繰返し単位等を好ましいものとして挙げることができる。

【 0 0 7 8 】

【 化 2 1 】



40

50

【0079】

樹脂(C3)は、酸解離性基を含有するシラン化合物を共縮合させるか、ポリシロキサンに酸解離性基を導入することにより得られる。酸解離性基を含有するシラン化合物を共縮合させる場合には、触媒として、酸性触媒を用いることが好ましい。特に、シラン化合物を酸性触媒の存在下で重縮合させた後、塩基性触媒を加えてさらに反応させることが好ましい。

【0080】

上記酸性触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸、リン酸、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等の無機酸類；蟻酸、酢酸、n-プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マロン酸、こくく酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、クエン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸類を挙げることができる。これらのうち、塩酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、無水酢酸、無水マレイン酸等が好ましい。

【0081】

また、上記塩基性触媒としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン等の有機塩基類を挙げることができる。

【0082】

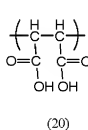
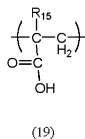
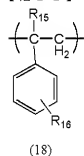
<アルカリ可溶性樹脂>

本発明の(C)(ロ)成分および(D)成分として使用されるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶性樹脂である。

このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、下記式(18)~(20)で表される繰返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂、下記式(21)で表される繰返し単位を1種以上有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。

【0083】

【化22】



【0084】

(式中、 R_{15} は水素原子またはメチル基を示し、 R_{16} は水酸基、カルボキシル基、 $-R_{17}COOH$ 、 $-OR_{17}COOH$ 、 $-OCOR_{17}COOH$ または $-COOR_{17}COOH$ (但し、 R_{17} は $-(CH_2)_g$ を示し、 g は1~4の整数である。)を示す。)

【0085】

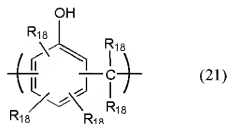
【化23】

10

20

30

40



【 0 0 8 6 】

(式中、各 R_{18} は相互に独立に水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。)

【 0 0 8 7 】

アルカリ可溶性樹脂が付加重合系樹脂の場合、前記式 (18) ～ (20) で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、1 種以上の他の繰返し単位をさらに有することもできる。

このような他の繰返し単位としては、例えば、上述した樹脂 (C1) における他の繰返し単位等を挙げることができる。

前記付加重合系樹脂は、例えば式 (18) ～ (20) で表される繰返し単位に対応する単量体を、場合により前記他の繰返し単位を形成する単量体と共に、(共) 重合することにより製造することができる。

これらの (共) 重合は、単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができる。

【 0 0 8 8 】

また、アルカリ可溶性樹脂が重縮合系樹脂の場合、前記式 (21) で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、1 種以上の他の繰返し単位をさらに有することもできる。

このような重縮合系樹脂は、式 (21) で表される繰返し単位に対応するフェノール類とアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成しうる重縮合成分と共に、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で (共) 重縮合することによって製造することができる。

前記フェノール類としては、例えば、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。

【 0 0 8 9 】

アルカリ可溶性樹脂中の式 (18) ～ (21) で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは 10 ～ 100 モル %、さらに好ましくは 20 ～ 100 モル % である。

アルカリ可溶性樹脂は、式 (18)、式 (21) 等で表されるような炭素-炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、式 (18)、式 (21) 等で表される繰返し単位に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70 % 以下、好ましくは 50 % 以下、さらに好ましくは 40 % 以下である。この場合、水素添加率が 70 % を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液による現像性が低下するおそれがある。

【 0 0 9 0 】

本発明で用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、特に、ポリ (*p*-ヒドロキシステレン)、*p*-ヒドロキシステレン/*p*-ヒドロキシ- α -メチルステレン共重合体、*p*-ヒドロキシステレン/スチレン共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。

アルカリ可溶性樹脂のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。

上記アルカリ可溶性樹脂は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0091】

＜アルカリ溶解性制御剤＞

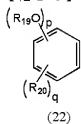
本発明で用いられるアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基の水素原子を酸解離性基で置換した化合物を挙げることができる。

このような酸解離性基としては、例えば、上記酸解離性基含有樹脂について例示した、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等の酸解離性基と同様の基を挙げることができる。

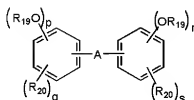
アルカリ溶解性制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式(22)~(26)で表される化合物等を挙げることができる。

【0092】

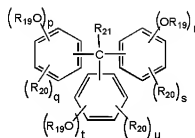
【化24】



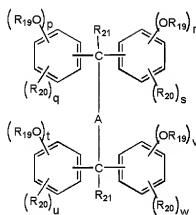
(22)



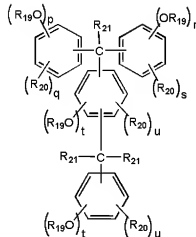
(23)



(24)



(25)



(26)

【0093】

(式中、R₁₉は互いに独立に酸解離性置換基を示し、R₂₀は互いに独立に、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基または1-ナフチル基を示し、R₂₁は水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基を示し、Aは単結合、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-SO-、-SO₂-、-C(R₂₂)(R₂₃)-(但し、R₂₂およびR₂₃は互いに独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~11のアシル基、フェニル基もしくは1-ナフチル基を示す。)または置換されても良いフェニル基を示し、p、q、r、s、t、u、v、wはそれぞれ0以上の整数(但し、式(22)においてはpは1以上の整数)である。)

【0094】

20

30

40

50

また、高分子のアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、前述した酸解離性基含有樹脂を使用することができる。

【 0 0 9 5 】

< 架橋剤 (E) >

本発明のネガ型感光線性樹脂組成物において使用される架橋剤としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する 1 種以上の官能基（以下、「架橋性官能基」という。）を有する化合物を挙げることができる。

【 0 0 9 6 】

上記架橋性官能基の具体例としては、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジリアルミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基等を挙げることができる。

【 0 0 9 7 】

上記架橋性官能基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノール A 系エポキシ化合物、ビスフェノール F 系エポキシ化合物、ビスフェノール S 系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ（ヒドロキシルチレン）系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

【 0 0 9 8 】

これらの架橋性官能基を有する化合物のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物（例えばヘキサメトキシメチルメラミン等）、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL 300、CYMEL 301、CYMEL 303、CYMEL 305（三井サイアナミッド（株）製）等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物は CYMEL 1174（三井サイアナミッド（株）製）等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX 290（三和ケミカル（株）製）等の商品名で、それぞれ市販されている。

【 0 0 9 9 】

架橋剤としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を前記架橋性官能基で置換して、架橋剤としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5～60 モル％、好ましくは 10～50 モル％、さらに好ましくは 15～40 モル％である。この場合、架橋性官能基の導入率が 5 モル％未満では、残膜率の低下、パターン蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、また 60 モル％を超えると、露光部の現像性が低下する傾向がある。

【 0 1 0 0 】

本発明における架橋剤としては、特に、メトキシメチル基含有化合物、例えば、ジメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリル等が好ましい。架橋剤は、単独

10

20

30

40

50

でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0101】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合は、レジストの所望の特性に応じて変わるが、好ましい配合割合は、以下のとおりである。

まず、ポジ型感放射線性樹脂組成物において、化合物(A)の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは0.001~15重量部、さらに好ましくは0.001~10重量部、特に好ましくは0.005~5重量部である。この場合、化合物(A)の配合量が0.001重量部未満では、本発明の効果が十分得られない場合があり、一方15重量部を超えると、感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

10

また、酸発生剤(B)の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは0.01~70重量部、さらに好ましくは0.1~50重量部、特に好ましくは0.5~20重量部である。この場合、酸発生剤(B)の配合量が0.01重量部未満では、感度や解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

また、アルカリ溶解性制御剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは5~150重量部、さらに好ましくは5~100重量部、特に好ましくは5~50重量部である。この場合、アルカリ溶解性制御剤の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方150重量部を超えると、膜面荒れや膜強度の低下を来しやすくなる傾向がある。

20

【0102】

次に、ネガ型感放射線性樹脂組成物において、化合物(A)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは0.001~15重量部、さらに好ましくは0.001~10重量部、特に好ましくは0.005~5重量部である。この場合、化合物(A)の配合量が0.001重量部未満では、本発明の効果が十分得られない場合があり、一方15重量部を超えると、感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

また、酸発生剤(B)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは0.01~70重量部、さらに好ましくは0.1~50重量部、特に好ましくは0.5~20重量部である。この場合、酸発生剤(B)の配合量が0.01重量部未満では、感度や解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

30

また、架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは5~95重量部、さらに好ましくは15~85重量部、特に好ましくは20~75重量部である。この場合、架橋剤の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95重量部を超えると、露光部の現像性が低下する傾向がある。

【0103】

<添加剤>

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、化合物(A)以外の酸拡散制御剤(以下、「他の酸拡散制御剤」という。)、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。また、酸解離性基含有樹脂を用いるポジ型感放射線性樹脂組成物に対しては、さらに前記アルカリ可溶性樹脂および/またはアルカリ溶解性制御剤を配合することもできる。

40

【0104】

[他の酸拡散制御剤]

本発明においては、さらに、露光により酸発生剤(B)あるいは他の酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

このような酸拡散制御剤を使用することにより、レジストとして解像度が向上するとともに

50

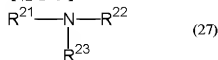
に、露光から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

酸塩基分散剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式（27）

【0105】

【化25】



10

〔式（27）において、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は独立に水素原子、置換もしくは非置換のアシル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕で表される化合物（以下、「含窒素化合物（I）」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（II）」という。）、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体（以下、「含窒素化合物（III）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。

【0106】

含窒素化合物（I）としては、例えば、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ- n -ブチルアミン、ジ- n -ペンチルアミン、ジ- n -ヘキシルアミン、ジ- n -ヘプチルアミン、ジ- n -オクチルアミン、ジ- n -ノニルアミン、ジ- n -デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリ- n -ペンチルアミン、トリ- n -ヘキシルアミン、トリ- n -ヘプチルアミン、トリ- n -オクチルアミン、トリ- n -ノニルアミン、トリ- n -デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、 N -メチルアニリン、 N -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。

20

30

【0107】

含窒素化合物（II）としては、例えば、エチレンジアミン、 N 、 N 、 N' ， N' -テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、 N 、 N 、 N' ， N' -テトラキス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、 N ， N ， N' ， N' -テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、4，4'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノペンゾフェノン、4，4'-ジアミノジフェニルアミン、2，2'-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1，4-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、1，3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン等を挙げることができる。

40

【0108】

含窒素化合物（III）としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、 N -メチルホルムアミド、 N ， N -ジメチルホルムアミド、アセトアミド、 N -メチルアセトアミド、 N ， N -ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、 N -メチルピロリドン等を挙げることができる。

50

【0109】

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0110】

前記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、1-ピペリジンエタノール、2-ピペリジンエタノール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザピシクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

【0111】

これら含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(1)、含窒素複素環式化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(1)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環式化合物の中では、イミダゾール類が特に好ましい。

前記酸拡散制御剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、好ましくは15重量部以下、さらに好ましくは0. 001~10重量部、特に好ましくは0. 005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0. 001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下する恐れがある。

【0112】

〔界面活性剤〕

前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤である。

【0113】

前記ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、K P（信越化学工業製）、ポリフロー（共栄社油脂化学工業製）、エフトップ（トクメムプロダクツ製）、メガファック（大日本インキ化学工業製）、フロード（住友スリーエム製）、アサヒガード、サーフロン（旭硝子製）等の各シリーズを挙げることができる。

これらの界面活性剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。

【0114】

〔増感剤〕

前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(A)あるいは他の酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。

好ましい増感剤は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等である。

10

20

30

40

50

これらの増感剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0115】

また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0116】

<溶剤>

ボジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、使用時に、固形分濃度が例えば5〜50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

【0117】

前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環状ケトン類、アセト酢酸エステル類、ビルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N、N-ジアルキルホルムアミド類、N、N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、γ-ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

【0118】

このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、イソプロピルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸-n-プロピル、乳酸i-プロピル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。

【0119】

これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、乳酸エステル類、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が好ましい。

10

20

30

40

50

前記溶剤は、１種単独または２種以上を混合して使用することができる。

さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、１－オクタノール、１－ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ－ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を１種以上添加することもできる。

【０１２０】

<レジストパターンの形成>

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理（以下、「ＰＢ」という。）を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル（波長２５４ｎｍ）、ＫｒＦエキシマレーザ（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザ（波長１９３ｎｍ）、Ｆ₂エキシマレーザ（波長１５７ｎｍ）等の遠紫外線が好ましいが、酸発生剤（Ｂ）の種類に応じて、シクロトロン放射線等のＸ線、電子線等の荷電粒子線等を使用することもできる。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

露光後、レジストのみかけの感度を向上させるために、加熱処理（以下、「ＰＥＢ」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、３０～２００℃、好ましくは５０～１５０℃である。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ〔４．３．０〕－５－ノネン等のアルカリ性化合物の１種以上を、通常、１～１０重量％、好ましくは２～５重量％の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【０１２１】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【０１２２】

【実施例】

〔化合物（Ａ）の合成〕

以下に記載の方法により、化合物（Ａ－１）～（Ａ－２）を合成した。

合成例１

ｔ－ブトキシカルウム２．０ｇ、テトラヒドロフラン７０ｍｌおよび２－メチルイミダゾール１．２３ｇを２００ｍｌフラスコ容器内に入れ、３０分間攪拌後、２，３－ジヒドロキシル－ｎ－プロピルプロマイド２．５ｇをｔ－ブタノール５ｍｌに溶解した溶液を加えて、１時間還流させたのち、さらに１ＮＨＣｌ溶液を５ｍｌに加え、終夜放置した。放置後、減圧にて溶媒を除去し、ジクロロメタンで抽出後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液にて

10

20

30

40

50

洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥を行った。無水硫酸マグネシウムを除去後、減圧にて溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー（展開液：酢酸メチル／メタノール（重量比90／10）混合溶液）による精製を行い、1-（2'，3'-ジヒドロキシルプロピル）-2-メチルイミダゾール（以下、「化合物（A-1）」とする。）1.9 gを得た。得られた化合物の¹H-NMRスペクトルを図1に示す。

【0123】

合成例2

t-ブトキシカリウム2.0 g、テトラヒドロフラン70 mlおよび2-メチルイミダゾール1.23 gを200 mlフラスコ容器内に入れ、30分間撹拌後、1、3-ジベンジルプロモベンゼン1.8 gをt-ブタノール5 mlに溶解した溶液を加えて、1時間還流させたのち、減圧にて溶媒を除去後、カラムクロマトグラフィー（展開液：酢酸メチル／メタノール（重量比90／10）混合溶液）による精製を行い、1、3-ジ（2'-メチル-1'-イミダゾイルメチル）ベンゼン（以下、「化合物（A-2）」とする。）1.2 gを得た。得られた化合物の¹H-NMRスペクトルを図2に示す。

【0124】

〔酸解離性基含有樹脂の合成〕

以下に記載の方法により、酸解離性基含有樹脂（C-1）～（C-10）を合成した。また、得られた酸解離性基含有樹脂（C-1）～（C-10）のMw及びMnは、東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル／分、溶出溶剤テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

【0125】

<1>酸解離性基含有樹脂（C-1）

p-アセトキシスチレン101 g、スチレン5 g、p-t-ブトキシスチレン42 g、AIBN 6 g及びt-ドデシルメルカプタン1 gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル160 gに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して16時間重合させた。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成した樹脂を凝固精製した。次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150 gを加えた後、更にメタノール300 g、トリエチルアミン80 g及び水15 gを加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行なった。反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解し、次いで大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mwが16000、Mw/Mnが1.7であり、¹³C-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとスチレンとp-t-ブトキシスチレンとの共重合モル比が72：5：23であった。この樹脂を樹脂（C-1）とする。

【0126】

<2>酸解離性基含有樹脂（C-2）

p-アセトキシスチレン100 g、アクリル酸t-ブチル25 g、スチレン18 g、AIBN 6 g及びt-ドデシルメルカプタン1 gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル230 gに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して16時間重合させた。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成した樹脂を凝固精製した。次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150 gを加えた後、更にメタノール300 g、トリエチルアミン80 g及び水15 gを加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行った。反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解し、次いで大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mwが15000、Mw/Mnが1.6であり、¹³C-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとアクリル酸t-ブチルとスチレンとの共重合モル比が61：19：20であった。この樹脂を樹脂（C-2）とする。

【0127】

<3>酸解離性基含有樹脂(C-3)

p-アセトキシスチレン97g、p-t-ブトキシスチレン51g、AIBN6gおよびt-ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル160gに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して16時間重合させた。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成した樹脂を凝固精製した。次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えた後、更にメタノール300g、トリエチルアミン80g及び水15gを加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行なった。反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解し、次いで大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mwが16500、Mw/Mnが1.7であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとp-t-ブトキシスチレンとの共重合モル比が67:33であった。この樹脂を樹脂(C-3)とする。

10

【0128】

<4>酸解離性基含有樹脂(C-4)

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)25gを酢酸n-ブチル80gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行った。次いで、この溶液にジ-tert-ブチルジカーボネート49gを加え、更にトリエチルアミン25gを添加し、60℃で7時間反応させた。その後、酢酸n-ブチルを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解し、次いで大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mwが12000、Mw/Mnが1.7であった。また、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の26モル%がtert-ブチルカルボニル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を樹脂(C-4)とする。

20

【0129】

<5>酸解離性基含有樹脂(C-5)

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)25gをプロピレングリコールモノメチルアセテート100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行った。次いで、この溶液にエチルビニルエーテル4.8gを加え、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加し、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下して樹脂を沈殿させ、ろ過した後、50℃の真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mwが13000、Mw/Mnが1.7であった。また、 ^1H -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の34モル%がエトキシエチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を樹脂(C-5)とする。

30

【0130】

<6>酸解離性基含有樹脂(C-6)

モル比92:8のp-ヒドロキシスチレン、p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン共重合物25gをプロピレングリコールモノメチルアセテート100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行った。次いで、この溶液にエチルビニルエーテル3.3gを加え、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加し、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下して樹脂を沈殿させ、ろ過した後、50℃の真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mwが13000、Mw/Mnが1.8であった。また、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%がエトキシエチル基で、8モル%がtert-ブチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を樹脂(C-6)とする。

40

【0131】

<7>酸解離性基含有樹脂(C-7)

50

モル比 90 : 10 の p-ヒドロキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン共重合体 25 g をプロピレングリコールモノメチルアセテート 100 g に溶解して、窒素ガスにより 30 分間バブリングを行った。次いで、エチルビニルエーテル 3.3 g を加え、触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 1 g を添加し、室温で 12 時間反応させた。その後、反応溶液を 1 重量 % アンモニア水溶液中に滴下して樹脂を沈殿させ、ろ過した後、50 °C の真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mw が 13000、Mw/Mn が 1.01 であった。また、¹³C-NMR 分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の 23 モル % がエトキシシエチル基で、10 モル % が t-ブチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を樹脂 (C-7) とする。

10

【0132】

<8>酸解離性基含有樹脂 (C-8)

ノルボルネン 5 g、無水マレイン酸 11 g、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン 11 g 及びメタクリル酸 2-メチル-2-アダムンチル 23 g をテトラヒドロフラン 50 g に均一に溶解して、窒素を 30 分吹き込んだ。次いで、この溶液に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 3 g を加えて、65 °C に加熱した。その後、同温度に保って 6 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン 50 g を加えて希釈した後、n-ヘキサン 1000 ミリリットル中に投入し、析出した白色粉体をろ別、乾燥することにより樹脂を得た。得られた樹脂は、Mw が 6100 であり、ノルボルネン、無水マレイン酸、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン及びメタクリル酸 2-メチル-2-アダムンチルに由来する各繰返し単位の含有率がそれぞれ 15 モル %、35 モル %、20 モル % 及び 30 モル % の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (C-8) とする。

20

【0133】

<9>酸解離性基含有樹脂 (C-9)

上記一般式 (i) で表される化合物 (但し、R₁₃ はメチル基) 30 g とメタクリル酸 2-メチル-2-アダムンチル 20 g をテトラヒドロフラン 50 g に溶解して均一溶液とした後、窒素を 30 分吹き込んだ。次いで、この溶液に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 3 g を加え、65 °C に加熱した。その後、同温度に保って 6 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン 50 g を加えて希釈した後、n-ヘキサン 1000 ミリリットル中に投入し、析出した白色粉体をろ別、乾燥することにより樹脂を得た。

30

得られた樹脂は、Mw が 12000 であり、上記式 (i) の化合物及びメタクリル酸 2-メチル-2-アダムンチルに由来する各繰返し単位の含有率がそれぞれ 60 モル % 及び 40 モル % の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (C-9) とする。

【0134】

<10>酸解離性基含有樹脂 (C-10)

攪拌機、寒流冷却器及び温度計を装着した 3 つ口フラスコに、上記一般式 (i i i) で表される繰返し単位を形成するシラン化合物 (但し、S_i に結合するアルコキシ基はエトキシ基である) 1.52 g、上記一般式 (v i) で表される繰返し単位を形成するシラン化合物 (但し、S_i に結合するアルコキシ基はエトキシ基である) 1.57 g、メチルトリエトキシシラン 1.91 g、4-メチル-2-ペンタノン 15 g、シュウ酸水溶液 (濃度 1.75 質量 %) 1.31 g を加えて、攪拌しつつ 80 °C で 6 時間反応させた後、反応容器を氷冷却して反応を停止した。その後、反応溶液を分液ロートに移して水層を廃棄し、更に有機層にイオン交換水を加えて水洗し、反応液が中性になるまで水洗を繰り返した。

40

その後、有機層を減圧留置することにより樹脂 (C-10) を得た。

【0135】

実施例および比較例

50

表 1 (但し、部は重量に基づく) に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。

その後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピンコートしたのち、表 1 に示す条件で P B を行って、表 1 に示す膜厚でレジスト被膜を形成した。

【 0 1 3 6 】

次いで、K r F エキシマレーザ (表 1 中、「K r F」と表示) を用いた実施例では、(株) ニコン製ステッパー N S R 2 2 0 5 E X 1 2 B (開口数 0.55) を用い、A r F エキシマレーザ (表 1 中、「A r F」と表示) を用いた実施例では、ニコン製 A r F エキシマレーザ露光装置 (開口数 0.55) を用い、F₂ エキシマレーザ (表 1 中、「F 2」と表示) を用いた実施例では、U l t r a t e c h 社製 F₂ エキシマレーザ露光装置 X L S (開口数 0.60) を用い、また電子線を用いた実施例では、日立製作所 (株) 製直描用電子線描画装置 H L 7 0 0 (加速電圧 30 KeV) を加速電圧 50 KeV に改良した装置を用いて、表 1 に示す条件で露光を行ったのち、表 1 に示す条件で P E B を行った。その後、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃ で 1 分間、パドル法により現像したのち、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各レジストの評価結果を、表 1 に併せて示す。

【 0 1 3 7 】

【表 1】

	酸塩基調整剤 (A) (部)	離型生剤 (B) (部)	酸処理性基 含有樹脂 (C) (部)	アルカリ可 溶性樹脂 (D) (部)	架橋剤 (E) (部)	添加剤 (F) (部)	溶剤 (部)	膜厚 (A)	PEB条件	露光 光源	PEB条件	解酸度 (μm)	感度	保存 安定性
実施例1	A-2(O, 3)	B-1(3)	C-5(65) C-4(35)				G-1(250) G-3(550)	5000	100°C90秒	KrF	110°C90秒	0.15	32mJ	良好
実施例2	A-1(O, 25)	B-2(4)	C-5(70) C-3(30)				G-3(800)	5000	100°C90秒	KrF	110°C90秒	0.15	33mJ	良好
実施例3	A-2(O, 3)	B-2(3)	C-7(100)				G-1(250) G-3(550)	5000	100°C90秒	KrF	100°C90秒	0.15	35mJ	良好
実施例4	A-4(O, 4)	B-2(4)	C-1(100)				G-1(800)	5000	120°C90秒	KrF	130°C90秒	0.14	35mJ	良好
実施例5	A-2(O, 3)	B-1(3)	C-2(100)				G-1(400) G-3(400)	5000	120°C90秒	KrF	140°C90秒	0.16	37mJ	良好
実施例6	A-3(O, 4)	B-2(5)	C-3(100)				G-1(400) G-3(400)	5000	120°C90秒	KrF	130°C90秒	0.15	41mJ	良好
実施例7	A-2(O, 1) A-4(O, 2)	B-2(5)	C-6(100)				G-1(250) G-3(550)	5000	100°C90秒	KrF	110°C90秒	0.15	32mJ	良好
実施例8	A-3(O, 3)	B-3(3)	C-7(100)				G-1(250) G-3(550)	5000	100°C90秒	KrF	110°C90秒	0.15	36mJ	良好
実施例9	A-2(O, 2)	B-5(4)	C-8(100)			F-1(10)	G-4(500) G-5(100)	4000	130°C90秒	ArF	140°C90秒	0.15	70mJ	良好
実施例10	A-2(O, 3)	B-4(1) B-5(2)	C-9(100)				G-4(600)	4000	130°C90秒	ArF	140°C90秒	0.15	75mJ	良好
実施例11	A-4(O, 3)	B-4(3)	C-1(100)				G-1(400) G-3(400)	3000	120°C90秒	電子線	130°C90秒	0.14	3 μC	良好
実施例12	A-3(O, 1)	B-4(1.5)	C-10(100)				G-4(900)	1000	130°C90秒	F2	110°C90秒	0.13	19mJ	良好
実施例13	A-2(O, 2)	B-4(3)		D-1(100)	E-1(7)		G-1(550) G-2(250)	5000	90°C60秒	KrF	110°C90秒	0.14	25mJ	良好
比較例1	a-1(O, 2)	B-3(5)	C-5(65) C-4(35)				G-1(250) G-3(550)	5000	100°C90秒	KrF	110°C90秒	0.16	36mJ	不良
比較例2	a-1(O, 3)	B-1(4)	C-2(100)				G-1(400) G-3(400)	5000	120°C90秒	KrF	140°C90秒	0.16	37mJ	不良

【0138】

ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

感度：

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光し、直ちにPEBを行って、アルカリ

10

20

30

40

50

現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅 $0.22 \mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

解像度：

最適露光量で露光したときに解像されるライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) の最小寸法 (μm) を解像度とした。

保存安定性：

上記の方法で感放射線性樹脂組成物を調製し、感度を算出した被験サンプルを室温で 1 月静置し、再び感度を算出したときに、最初に算出した感度から比較して 10 % 以上感度が変化しているものを「不良」、変化していないものを「良好」とした。

10

【0139】

化合物 (A)、酸発生剤 (B)、その他の酸拡散制御剤、他の添加剤および溶剤は、下記のとおりである。

化合物 (A)：

A-1：1-(2', 3'-ジヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール

A-2：1, 3-ジ(2'-メチル-1'-イミダゾイルメチル)ベンゼン

A-3：1-ベンジル-2-メチルイミダゾール

A-4：1-ベンジルイミダゾール

酸発生剤 (B)：

B-1：ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート

20

B-2：n-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド

B-3：ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

B-4：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-5：4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロブタンスルホネート

【0140】

アルカリ可溶性樹脂：

D-1：p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体 (共重合モル比 = $78/22$ 、 $M_w = 3$ 、 100 、 $M_w/M_n = 1.13$ 、日本曹達 (株) 製 VPS3020)

30

架橋剤：

E-1：N, N, N, N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル

【0141】

その他の酸拡散制御剤：

a-1：トリ-n-オクチルアミン

添加剤：

F-1：デオキシコール酸 tert-ブチル

溶剤：

G-1：乳酸エチル

G-2：3-エトキシプロピオン酸エチル

40

G-3：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

G-4：2-ヘプタノン

G-5：シクロヘキサノン

【0142】

【発明の効果】

本発明により、活性放射線、例えば KrF エキシマレーザ、ArF エキシマレーザあるいは F₂ エキシマレーザに代表される遠紫外線および電子線に感応する化学増幅型レジストとして、解像度、組成物としての保存安定性に優れる感放射線性樹脂組成物を提供できる。

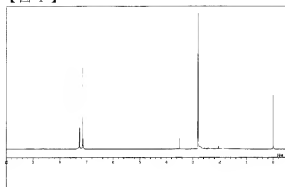
【図面の簡単な説明】

50

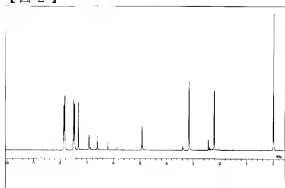
【図 1】 合成例 1 で得られた化合物の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 2】 合成例 2 で得られた化合物の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA11 AB16 AC01 AC04 AC06 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CC20 FA03 FA12 FA17